

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **53141369 A**

(43)Date of publication of application: **09.12.78**

(51)Int. Cl **C08J 7/04**
// B05D 5/00
B05D 7/00
C09D 5/00
C09J 5/02

(21)Application number: **52056704**

(22)Date of filing: **16.05.77**

(71)Applicant: **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(72)Inventor: **TAMAOKI AKINOBU**
FUJII TASUKU

(54)**TREATMENT OF ARTICLE WITH
THERMOSETTING RESIN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the crack formation of a resin layer and the peeling phenomena between an article

and the resin layer, by providing a primer layer and stress-relation layer on the surface of the article, in a coating or bonding process of a thermosetting resin on said surface.

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-12106

⑬ Int. Cl.⁴B 05 D 1/36
7/24
C 09 J 5/00

識別記号

庁内整理番号

7048-4F

6770-4J

⑭ 公告 昭和60年(1985)3月29日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法

⑯ 特 願 昭52-56704

⑰ 公 開 昭53-141369

⑱ 出 願 昭52(1977)5月16日

⑲ 昭53(1978)12月9日

⑳ 発 明 者 玉 置 明 信 尼崎市南清水字中野80番地 三菱電機株式会社生産技術研究所内

㉑ 発 明 者 藤 井 翼 尼崎市南清水字中野80番地 三菱電機株式会社生産技術研究所内

㉒ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄

審 査 官 光 来 出 良 彦

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 熱硬化性樹脂により、物品の表面の被覆処理、物品どうしの接着処理をするに際し、前記物品の表面にガラス転移温度が上記熱硬化性樹脂のガラス転移温度以上の熱硬化性樹脂材料からなるプライマー層と、このプライマー層を覆うガラス転移温度が上記熱硬化性樹脂のガラス転移温度以下の熱硬化性樹脂材料からなる応力緩和層を設け、しかる後上記熱硬化性樹脂によつて上記物品を被覆・接着処理することを特徴とする熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

2 プライマー層の厚さを100 μ m以下にすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

3 応力緩和層の厚さを10~1000 μ mとするようにした特許請求の範囲第1項または第2項記載の熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

4 プライマー層が未硬化の状態で応力緩和層を設けるようにした特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

5 応力緩和層を固化した後熱硬化性樹脂を用いるようにした特許請求の範囲第1項ないし第4項の何れかに記載の熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

6 プライマー層を形成する材料として、Bステ

ージ状のエポキシ樹脂を用いるようにした特許請求の範囲第1項ないし第5項の何れかに記載の熱硬化性樹脂による物品の被覆・接着処理方法。

発明の詳細な説明

この発明は、物品を熱硬化性樹脂（以下、単に樹脂と略す）で接着処理または被覆処理する方法に関し、特に物品と樹脂の界面のハクリおよび樹脂のクラックを改善する方法に関する。

一般に、物品を樹脂で接着処理または、被覆処理する処理方法としては、例えば含浸、注形、成型、塗装などが含まれ、広い範囲にわたる。このような樹脂による物品の処理には常に樹脂を硬化させるための高温処理が用いられ、硬化完了後室温に放置されるのが普通である。このとき、例えば金属や無機材料などからなる物品と樹脂の熱膨張係数が異なるため物品と樹脂の界面に応力が発生する。特に、樹脂のガラス転移温度（樹脂は、その温度によりガラスのように硬い領域とゴムのようなやわらかい領域を持ち、この転移する温度をガラス転移温度と呼ぶ）以下での応力は大きい。この応力は、線膨張係数の差 $\Delta\alpha$ と温度差 ΔT （樹脂のガラス転移温度以下）と樹脂のヤング率 E を掛けた $\sigma = \Delta T \Delta \alpha E$ (kg/ml) で表わされる。この応力はある限界を越えると樹脂にクラックが発生したり、物品と樹脂との界面にハクリを起こさせる。また、その使用環境すなわち、温度

3

4

変化に対し、くり返し応力が加わつたり、低温域になるにつれ、その応力が増大し、上記と同様樹脂にクラックが発生したり界面にハクリが起きることがある。

特に、電気機器部品の絶縁部においては、樹脂のクラックおよび導電材料または無機材料界面のハクリはその機器や部品を致命傷にする。また、電気機器部品として用いられる金属材料または無機材料にはその大きさおよび形状に種々のものがあり、部分的に応力の集中が生じ、しばしば問題をおこしている。

従来これらの部品類は、ハクリの防止にプライマー、すなわち金属材料または無機材料などからなる物品と樹脂と密着力を増大する材料を部品類の表面に塗付してハクリ防止している。しかし、ある一定限界の応力以上になると、樹脂にクラックが発生する。

一方、この応力を緩和するために、しばしばクッション剤としてのやわらかい材料を物品の表面に塗布することがあるが、これは樹脂のクラック防止効果はあるが、クッション剤が割合やわらかいため、物品との密着力が弱く、ハクリを起こしたり内部に圧力などのかかる使用環境でしばしば気密もれを起こす。

一般に電気絶縁部に用いられる樹脂は、電気的、機械的、熱的性質のすぐれたエポキシ樹脂が主流をしめている。このエポキシ樹脂は、その組成により種々のガラス転移温度のものが得られる。電気絶縁部は、少なくともその使用温度が70℃以上が普通であるため、その使用温度でガラス状態すなわち樹脂がガラスのように硬い状態を保っているのが普通であり、ゴム状すなわち、ゴムのようによわらかい状態では電氣的、機械的、熱的、化学的性質が悪いためゴム状態で用いることは少ない。そこで、硬化した樹脂は、ガラス状からゴム状に変わる温度、すなわちガラス転移温度70℃以上が必要であり、そのため樹脂はその硬化温度が70℃以上、普通は100～150℃で加熱硬化される。このように特に電気絶縁部においては、導電体や絶縁体などを構成する物品の表面と樹脂との界面のハクリがなく、密着力の強い、そして樹脂のクラックの発生しない被覆処理法または接着処理方法が望まれる。

本発明者らは、これらの問題を解決すべく鋭意

研究を重ねた結果、まず用いる樹脂よりもガラス転移温度の同一か、高い樹脂材料からなるプライマー層を物品の表面に形成した後、用いる樹脂よりもガラス転移温度の低い樹脂材料により上記プライマー層を覆い、しかる後用いる樹脂で接着または被覆処理することにより従来の欠点を改善することができることを見出し、この発明を完成した。

この発明の理解を容易にするために図面を用いて説明すれば、第1図はこの発明の方法によつて物品を被覆処理した場合、第2図は物品どうしを接着処理した場合における実施例を示す断面図である。図において1は金属材料などの導電体もしくは無機材料などの絶縁体を構成する物品、2はこの物品1を被覆もしくは接着する樹脂、3はこの樹脂2よりもガラス転移温度の高い樹脂材料からなるプライマー層、4はこのプライマー層を覆い樹脂2よりもガラス転移温度の低い樹脂材料からなる応力緩和層である。

なお、上記プライマー層3、応力緩和層4および樹脂2は、それぞれの界面における密着力もしくは接着力の強い、できれば同系の樹脂を用いるのが望ましい。

また、プライマー層の厚さは100μm以下で、プライマー効果のある限り薄い方が望ましい。このことは、後述する有限要素法で解析した結果からもわかる。前記厚さが100μmよりも厚い場合には物品とプライマーとの接着界面に応力が発生し、そのプライマー効果がなくなり、その界面でハクリを起こす。また、上記応力緩和層の厚さは10～1000μm、特に200～500μmが望ましい。前記厚さが10μmよりも少ないとその応力の緩和する効果が少なく、樹脂2にクラックを発生させ、1000μmよりも厚いとその効果は増大するが製品の機械的、熱的性質をそこない目的とするものが得られないようになるので好ましくない。

第3図は厚さ15mmの金属5の表面に樹脂6を被覆したときの樹脂t(mm)の厚さに対する応力と距離との関係を有限要素法で解析した結果について示したものである。第3図からわかるように樹脂厚さが薄いほど、接着界面端部のせん断力が小さく、厚くなれば急激に上昇する。このこととは接着剤の厚さが薄いほど接着力が強いことと同一の傾向を示す。軸方向応力は、樹脂内部で応力計

算値と一致した値を示し、最高値が一定である ($\sigma = \Delta T \Delta \alpha E$)。また、樹脂の強度は、せん断力が最も低く (せん断力 < 引張り力 < 曲げ力 < 圧縮力) せん断ハクリを起こす。

この発明は、物品 1 の接着面に薄いプライマー層 3 を形成し、せん断応力の低減を図り、次にガラス転移温度の低い応力緩和層 4 を形成し、樹脂 2 のせん断応力の発生を低減している。この状態で樹脂 2 を被覆すれば、樹脂 2 への応力は、応力緩和層 4 で低減され、良好な物品 1 と樹脂 2 との複合体を得ることができる。

また、樹脂 2 のガラス転移温度は、プライマー層 3 のガラス転移温度よりも低く、応力緩和層 4 のガラス転移温度よりも高くなっている。例えば樹脂 2 がそのガラス転移温度よりやや低いところで使用されたとしても、プライマー層 3 はガラス状態を維持しており、十分な接着力を保持しており、また応力緩和層 4 はゴム状に変化しており、クッション剤としての役割を十分に果していることになる。

上記プライマー層として用いる樹脂材料としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などが用いられ、望ましくは、いずれの材料とも密着力の強いエポキシ樹脂が良い。エポキシ樹脂は、未硬化の状態のものをアセトン、メチルエチルケトン、セロソルブ、キシレン、ブタノールなどの溶剤に溶解し、そのプライマー厚さによりその濃度を調整する。この*

*プライマーはプライマー層の形成性などより B ステージ状の固型のエポキシ樹脂が良い。液状の未硬化樹脂の溶剤溶液は、その形成プライマー層にむらを作ることがある。

上記応力緩和層として用いる樹脂材料としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂などが用いられ、望ましくはエポキシ樹脂またはポリウレタン樹脂が良い。なお、これらの応力緩和材は必要ならば溶剤に溶かしたり、あるいは充てん剤などを添加したものをを用いても良い。

上記プライマー層の形成法は、予め清浄にした物品の表面に浸せき塗り、スプレー、ハケ塗りなどの方法で塗布される。塗布されたものは、溶剤が十分揮発するまで室温放置あるいは加熱する。加熱によりプライマー層を硬化させてもよいが、未硬化状態の方が次の応力緩和材との密着力がよい。次に、プライマー層の上に、プライマーと同様の方法で応力緩和層を塗布する。応力緩和層は、未硬化あるいは硬化されても良いが、望むならば樹脂による変形を防止するため固化したものがよい。この未硬化あるいは硬化状に固化した応力緩和層の上に、目的とする樹脂で被覆処理または接着処理し、さらに硬化し、応力緩和材が変形しないようにして完全に硬化する。

次に、第 1 表に示した特性を有するものを用いて、この発明に従って実験した結果について述べる。

第 1 表

材 料 名	ガラス転移温度 (T_g °C)	線膨張係数 (α 1/°C)	ヤング率 (EKg/mm ²)
エポキシ樹脂 (2) (10mm)	100	60×10^{-6}	300
プライマー用エポキシ樹脂 (3) (10μm)	130	60×10^{-6}	300
応力緩和層用エポキシ樹脂 (4) (500μm)	50	60×10^{-6}	300
銅 (1)	—	17×10^{-6}	12000

厚さ15mm、幅200mmの筒円状の銅導体 1 を厚さ10mmのエポキシ樹脂 2 で被覆するに、銅導体 1 とエポキシ樹脂 2 との間に、この発明の方法によりプライマー用エポキシ樹脂 3 と応力緩和層用エポ

キシ樹脂 4 とを介在させたものと、プライマー用エポキシ樹脂 3 と応力緩和層用エポキシ樹脂 4 とがないもの (従来法) とを試作した。この両試作品を100°C〜40°Cのヒートサイクルに供した結

7

8

果、この発明のものは100回でも異常がなかった。一方、従来法の場合は1回目で銅導体1とエポキシ樹脂2との界面にハクリが発生し、2回目でエポキシ樹脂2にクラックが発生した。

このように、この発明の方法により処理された物品は、温度変化に対するくり返し応力を緩和し、クラックの発生がなく界面ハクリのない良好なものであった。また、上記の実験結果からしてこの発明は、含浸、注形、成型、塗装などの分野に应用することにより、より性能のすぐれた信頼性の高い製品が得られることは明らかである。

以上説明したとおり、この発明によれば熱硬化性樹脂による物品の被覆または接着において物品

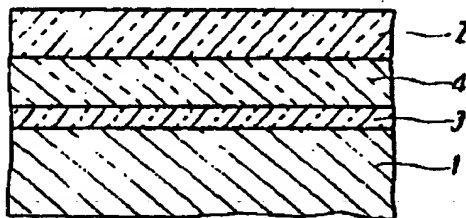
と樹脂との界面ハクリ、樹脂のクラックを有効に防止するという効果がある。

図面の簡単な説明

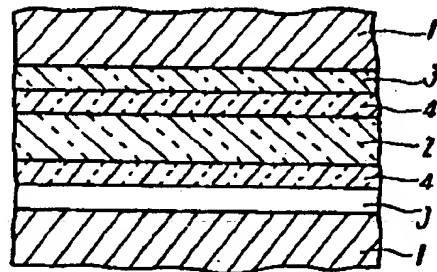
第1図は本発明の方法によつて物品を被覆処理した場合の一例を示す断面図、第2図は同様に接着処理した場合の一例を示す断面図、第3図は金属を被覆処理したものの距離-応力関係図である。

図中、1は物品、2は熱硬化性樹脂、3はブライマー層、4は応力緩和層である。なお各図中同一符号は同一もしくは相当部分を示すものとする。

第1図



第2図



第3図

